

# WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

**Publication number:** WO02064696

**Publication date:** 2002-08-22

**Inventor:** KUBOTA KOUJI (JP); YOSHIOKA TAKUYA (JP);  
KASHIWAGI MASATO (JP)

**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KUBOTA KOUJI (JP);  
YOSHIOKA TAKUYA (JP); KASHIWAGI MASATO (JP)

**Classification:**

**- international:** C03C17/32; C03C25/30; C08F2/24; C09K3/18;  
D06M15/263; D06M15/277; C03C17/28; C03C25/24;  
C08F2/12; C09K3/18; D06M15/21; (IPC1-7): C09K3/18;  
C08F2/24; D06M15/277

**- european:** C03C17/32; C03C25/30F; C09K3/18; D06M15/263;  
D06M15/277

**Application number:** WO2002JP00624 20020129

**Priority number(s):** JP20010021590 20010130

**Also published as:**



EP1365000 (A1)  
US2004075074 (A1)

**Cited documents:**



EP0818506  
EP0902073  
JP6033043  
WO0043462

**Report a data error here**

## Abstract of WO02064696

A fluoropolymer-base, water- and oil-repellent composition of an aqueous dispersion type, prepared by dispersing a polymer comprising an ethylenically unsaturated monomer having a perfluoroalkyl group in an aqueous medium, which composition contains a nonionic surfactant having an HLB value of 11 or below and a cationic surfactant, with at least one of the constituent monomers of the polymer being one forming a homopolymer having Tg of 50[deg.]C or below. The composition is excellent in the water- and oil-repellency given by low-temperature curing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

29

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/064696 A1

(51) 国際特許分類: C09K 3/18, C08F 2/24, D06M 15/277

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00624

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 29 日 (29.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-21590 2001 年 1 月 30 日 (30.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 浩治 (KUBOTA, Kouji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所

内 Osaka (JP). 吉岡 拓也 (YOSHIOKA, Takuya) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 柏木 正人 (KASHIWAGI, Masato) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤組成物とその製法及び用途

(57) Abstract: A fluoropolymer-base, water- and oil-repellent composition of an aqueous dispersion type, prepared by dispersing a polymer comprising an ethylenically unsaturated monomer having a perfluoroalkyl group in an aqueous medium, which composition contains a nonionic surfactant having an HLB value of 11 or below and a cationic surfactant, with at least one of the constituent monomers of the polymer being one forming a homopolymer having T<sub>g</sub> of 50°C or below. The composition is excellent in the water- and oil-repellency given by low-temperature curing.

(57) 要約:

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の重合体を水系媒体中に分散させた水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物であって、組成物が、HLB 値が 11 以下のノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を含有し、重合体を構成する少なくとも 1 種のモノマーが、該モノマーのホモポリマーの T<sub>g</sub> が 50℃以下である組成物は、低温キュア時の撥水撥油性能が良好である。

WO 02/064696 A1

## 明 細 書

## 撥水撥油剤組成物とその製法及び用途

## 5 発明の分野

本発明は撥水撥油剤組成物に関するものである。より詳しくは、低温キュア条件で撥水撥油性の改良された水分散型撥水撥油剤組成物に関するものである。

## 背景技術

10 水分散型フッ素系撥水撥油剤は一般的である。低温キュア条件での性能向上に対して種々の改良が行われている。例えば、特公昭63-67511号公報（ジエン系モノマー、エーテル基含有（メタ）アクリレート、フッ素モノマーを含むグラフトポリマー）、特開平10-237133号公報（フルオロアルキルアクリレート（FA）／ステアリルアクリレート（StA）／クロロエチルビニルエーテル／N-メチロールアクリルアミド（N-MAM）等）などポリマー構造を  
15 工夫しているものがあるが、低温キュア時の撥水撥油性能が不十分である。特にポリオレフィン系繊維に対して性能がでにくい。

また、特開平4-164990号公報にはフッ素系カチオン系界面活性剤と非フッ素系カチオン系界面活性剤に加えHLB値が10以下のノニオン性界面活性  
20 剤を含む組成が開示されているが、その目的は分散安定性の改良であり、性能向上に関する記述はない。

従来の水分散型フッ素系撥水撥油剤は低温キュア時の撥水撥油性能が不十分である。低温での乾燥または熱処理で良好な撥水撥油性能を発現するものが望まれている。特に繊維自身の耐熱性が低く高温でのキュアができないポリオレフィン  
25 系繊維に対して良好な性能を発現するものが望まれている。

## 発明の概要

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の単独または共重合体を水系媒体中に分散させた水分散型フッ素系撥水撥油剤において、特定の低HLB

値の乳化剤を含むことによって低温キュア時においても良好な性能を発現することを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の重合体を水系媒体中に分散させた水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物であって、組成物が、HLB値が11以下のノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を含有し、重合体を構成する少なくとも1種のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が50℃以下である組成物を提供する。

さらに、本発明は、該組成物の製造方法、該組成物を用いる撥水撥油加工方法及び加工された物品を提供する。

#### 発明の詳細な説明

HLB値はカタログ値のあるものはその値を、ないものは計算値(W. G. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949) 及びW. G. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists, 5, 249 (1954) により求める。)を採用する。

本発明において使用するノニオン性界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポ

リエーテル変性シリコーンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製))、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-406(ダイキン工業(株)製))、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダインDS-451(ダイキン工業(株)製))などである。

ノニオン性界面活性剤の構造としてより好ましいのはポリオキシエチレンジアルキレート、ポリオキシアルキレンモノアルキレート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタンアルキレートである。

最も好ましい具体例はポリオキシエチレン(POE)(8)ジステアレート、ポリオキシエチレン(POE)(5)ジラウレート、POE(2~6)モノステアレート、POE(6)モノオレエート、POE(3~5)アルキルエーテル、POE(2)セチルエーテル等である。

ノニオン性界面活性剤のHLB値は、11以下であり、好ましくは9以下である。

ノニオン性界面活性剤としてHLB値が11以下(好ましくは9以下)のノニオン性界面活性剤とHLB値がそれ以上(11以上)のノニオン性界面活性剤を併用しても良いが、併用するノニオン性界面活性剤のHLB値が9~13、例えば11~13であることが好ましい。

低HLB値のノニオン性界面活性剤と高HLB値のノニオン性界面活性剤を組み合わせる場合は、HLB値が9以下のノニオン性界面活性剤の量が、ノニオン性界面活性剤に対して60重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。もちろん、ノニオン性界面活性剤としてHLB値が9以下のノニオン性界面活性剤のみを含有しても良い。

HLB値が11以下(好ましくは9以下)のノニオン性界面活性剤の配合量はポリマー100重量部に対して0.1~100重量部である。

ノニオン性界面活性剤はカチオン性界面活性剤と組み合わせる。カチオン性界面活性剤は、含フッ素カチオン性界面活性剤または非フッ素カチオン性界面活性剤のいずれであってもよい。

本発明で使用するカチオン界面活性剤の例は、ジアルキル(C12～C22)ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ビフェニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル(C12～C22)ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコーン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

カチオン性界面活性剤としてより好ましいのはモノアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩である。最も好ましい具体例はステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等である。

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体は、パーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましい。パーフルオロアルキル基含有エチレン性単量体は、一般式:



[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基、

$R^1$ は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-SO_2N(R^3)R^4-$ 基または $-CH_2CH(OR^5)CH_2-$ 基(但し、 $R^3$ は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、 $R^4$ は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $R^5$ は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

$R^2$ は水素原子またはメチル基である。]

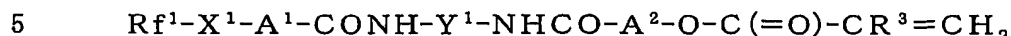
で示されるものであることが好ましい。

パーフルオロアルキル基を有する単量体の例としては、以下のものが挙げられる。

- 10  $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{10}OCOCH=CH_2$   
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{10}OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $CF_3(CF_2)_6CH_2OCOCH=CH_2$   
 $CF_3(CF_2)_8CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2$
- 15  $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
- 20  $CF_3CF_2(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $CF_3CF_2(CF_2)_8(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $CF_3CF_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $CF_3CF_2(CF_2)_6(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $CF_3CF_2(CF_2)_8(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
- 25  $CF_3CF_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OH)CH_2OCOCH=CH_2$

で示されるが、これらに限定されるものではない。

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体は、ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体であってもよい。ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体は、例えば一般式：



[式中、 $\text{Rf}^1$ は3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基であり、

$\text{X}^1$ は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ であり、

$\text{R}^1$ はアルキレン基、 $\text{R}^2$ は水素原子、または低級アルキル基、 $\text{Q}^1$ はアルキレン

10 基であり、

$\text{A}^1$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{N}(\text{R}^2)-$ であり、 $\text{R}^2$ は水素原子または低級アルキル基であり、

$\text{Y}^1$ は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、

15  $\text{A}^2$ は2～9個の炭素原子を有しかつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、

$\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基を表す。]

で示されるものであってよい。

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体は、特に好ましくは $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2$  ( $n=2\sim 8$ ) である。

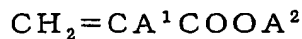
パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の量は、共重合体に対して40～100重量%、好ましくは50～90重量%、より好ましくは55～85重量%である。パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の量が少ない場合に撥水撥油効果が悪い。

25 パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合するモノマーとしては以下の非フッ素モノマー、更に非フッ素官能基含有モノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

非フッ素モノマーは、ジエン系モノマー、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーあるいはジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーであることが好ましい。

ジエン系モノマーの例は、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンであってよい。

(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



5 または



[式中、 $\text{A}^1$ は水素原子またはメチル基、

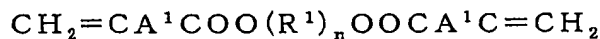
$\text{A}^2$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ の直鎖状または分岐状のアルキル基、

$\text{R}^1$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

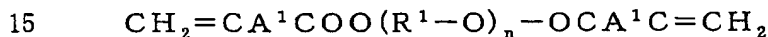
10  $n$ は1～30の整数である。]

で示される化合物であってよい。

ジ(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、 $\text{A}^1$ は水素原子またはメチル基、

$\text{R}^1$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

$n$ は1～30の整数である。]

で示される化合物であってよい。

20 非フッ素モノマーのホモポリマーは、50℃以下のガラス転移温度を有する。

30℃～50℃のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの例としては、セチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ジ(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの例としては、ポリエチレングリコール(4) ジアクリレートである。

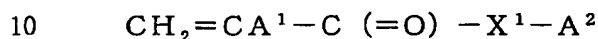
25 0℃超～30℃未満のガラス転移温度を有するモノマーの例は、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの例としては、メチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、セチルメタクリレートである。

0℃以下のガラス転移温度を有するモノマーとの例は、ジエン系としては、イソプレン、1,3-ブタジエン、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの例と

しては、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレートである。

また、非フッ素モノマーとして、 $C_2 \sim C_{14}$ のアルキル（メタ）アクリレート、  
5 塩化ビニル（VC1）、塩化ビニリデン（VdC1）、ブタジエン、クロロプレンも好適である。コモノマー（非フッ素モノマー）の量は、共重合体に対して好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下、特に好ましくは45重量%以下である。

共重合される非フッ素官能基含有モノマーは、例えば、式：



[式中、 $A^1$ は、水素原子またはメチル基、

$X^1$ は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ または $-NH-$ 、

$A^2$ は、水素原子、親水性基、または親水性基を含有する基である。]

で示される化合物であってよい。

15 非フッ素官能基含有モノマーにおける親水性基の例は、水酸基、グリシジル基、エーテル基、エステル基、アミノ基、ウレタン基、ホスフェート基、スルフェート基などである。

非フッ素官能基含有モノマーの例は、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、  
20  $\beta$ -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、

25

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートである。

非フッ素官能基含有モノマーの他の例は、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グロルメチルスチレン、クロルスチレン、クロルエチルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレートなどである。

非フッ素官能基含有モノマーの量は、共重合体に対して20重量%以下、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

本発明の共重合体は乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合によって製造できる。特に乳化重合が好ましい。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。これらの混合物を高圧乳化機等で予め乳化させてから重合しても良い。

乳化剤としてはカチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性の各種界面活性剤が使用できる。カチオン性、ノニオン性の界面活性剤の例は、前記のとおりである。

アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカルボン酸塩（商品名ユニダインDS-101, 102（ダイキン工業（株）製））などである。

乳化重合で使用する有機溶媒としては、以下の例が挙げられる。

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレン

グリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのエーテル及びエステル類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アジピン酸ジブチル、コハク酸ジブチルなどのエステル類、トルエン、キシレン、オクタン、パークロルエチレン、1, 3-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパンなどの炭化水素及びハロゲン化炭化水素などである。

本発明の組成物はパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体を所定の低HLBのノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の存在下に乳化重合することにより製造できる。

また、パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体をいずれかの界面活性剤の存在下に乳化重合し、その後所定の低HLBのノニオン性界面活性剤および/またはカチオン性界面活性剤を添加することによっても製造できる。

本発明の組成物は前述の共重合体、界面活性剤、溶剤以外に柔軟剤、架橋剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤等の各種添加剤を含んでいても良い。

本発明の組成物は、従来既知の方法により被処理物に適用できる。通常、該組成物を水に分散して希釈し、被処理物に対して浸漬、スプレー、塗布などの方法により被処理物に付着させ、乾燥及び/または熱処理する方法が採られる。キュア温度は、一般に、80～180℃、特に80～140℃である。

本発明の組成物において、共重合体の濃度は、一般に、0.1～70重量%である。該組成物を水に分散して希釈する場合、処理液における共重合体の濃度は0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%であって良い。

乾燥及び/または熱処理を行なう場合は、150℃以上であっても良いが、被処理物の耐熱性の観点から制限されて140℃以下、更には80～120℃程度であっても十分に性能を発現する。

本発明の組成物で処理される物品は繊維製品であることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、或いはこれらの混合繊維が挙

げられる。本発明の組成物は140℃以下の乾燥及び／または熱処理であっても十分に性能を発現する特長を有しているため、耐熱性の低いポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系繊維及びその混紡への適用が有効である。

繊維製品は、繊維、糸、布、不織布等の形態の何れであってもよい。

- 5       本発明の組成物で処理される物品は繊維製品の他、ガラス、紙、木、皮革、金属、プラスチックなども挙げられる。

- 本発明の組成物で処理される物品は各種用途に使用され限定されるものではないが、従来技術では必ずしも性能が十分でなかったポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系繊維及びその混紡を使用する家具用途、医療・衛生用品  
10       用途での使用が有効である。

#### 発明の好ましい形態

- 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、「%」とある  
15       のは、特記しない限り、「重量%」を表す。

      特性は、次のようにして測定した。

#### 撥水性

- 表1に示すイソプロピルアルコール（IPA）水溶液を、試験布に置き、AATCC-TM118-1992を準用して、撥水性を評価し、表1に示す撥水性  
20       等級で表した。

表1	
撥水性等級	試験液（体積比%）
10	IPA100
9	IPA90／水10
25       8	IPA80／水20
7	IPA70／水30
6	IPA60／水40
5	IPA50／水50
4	IPA40／水60
30       3	IPA30／水70
2	IPA20／水80
1	IPA10／水90
W	水100
0	Wに及ばないもの

撥油性

AATCC-TM118-1992に準じて、表2に示す試験液を試験布の2  
か所に数滴（直径4mm）置き、30秒後の試験液の浸透状態により判別し、表  
2に示す撥油性等級で表した。

表2

撥油性等級	試験溶液	表面張力 (dyne/cm, 25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ ヌジョール65混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	—

## 製造例1（水型撥水撥油剤の製造）

モノマー（パーフルオロアルキルエチルアクリレート（FA） $[C_nF_{2n+1}CH_2CH_2COOCH=CH_2$ （ $n=6, 8, 10, 12, 14$ （ $n$ の平均9）の化合物の混合物）] = 70 g、ラウリルアクリレート（LA）= 25 g、N-メチロールアクリルアミド（N-MAM）= 2.5 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（CHPMA）= 2.5 g、乳化剤（ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド（カチオン性界面活性剤A）= 2 g、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン性界面活性剤B）= 2 g、ポリオキシエチレン（8）ジステアレート（ノニオン性界面活性剤A、HLB値8.5）= 7 g）、溶剤（トリプロピレングリコール（TPG）= 30 g）、連鎖移動剤（ドデシルメルカプタン= 0.5 g）、水（191 g）を仕込み、ホモミキサーで攪拌後、超音波乳化機で乳化した。窒素置換し、窒素雰囲気下で開始剤（2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩= 0.6 g）を添加し60℃で4時間重合した。GCによりモノマーの消失を確認した。得られた撥水

撥油剤組成物の固形分（130℃、2時間での蒸発残分）は33%であった。

製造例2～14および比較製造例1～3（水型撥水撥油剤の製造）

モノマー及び乳化剤の種類と量を表Aに従い、製造例1と同様に撥水撥油剤組成物を得た。

#### 5 製造例15（水型撥水撥油剤の製造）

モノマー（パーフルオロアルキルエチルアクリレート（FA） $[C_n F_{2n+1} C H_2 CH_2 COOCH=CH_2$ （ $n=6, 8, 10, 12, 14$ （ $n$ の平均9）の化合物の混合物）] = 70 g、ラウリルアクリレート（LA）= 20 g、N-メチロールアクリルアミド（N-MAM）= 2.5 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（CHPMA）= 2.5 g、乳化剤（ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド（カチオン性界面活性剤A）= 2 g、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン性界面活性剤B）= 2 g、ポリオキシエチレン（8）ジステアレート（ノニオン性界面活性剤A、HLB値8.5）= 5 g、分岐1級ラウリルアルコールPOP（6）POE（20）付加物（ノニオン性界面活性剤L、HLB値12.3）、溶剤（トリプロピレングリコール（TPG）= 30 g）、連鎖移動剤（ドデシルメルカプタン= 0.5 g）、水（191 g）を仕込み、ホモミキサーで攪拌後、超音波乳化機で乳化した。オートクレーブに乳化液を仕込み、真空脱気後、塩ビモノマー（7.1 g）を仕込んだ。開始剤（2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩= 0.6 g）を添加し60℃で4時間重合した。重合終了後、未反応の塩ビモノマーを除去した（塩ビモノマーの転化率は約70%であった）。GCによりその他モノマーの消失を確認した。得られた撥水撥油剤組成物の固形分（130℃、2時間での蒸発残分）は33%であった。

製造例16～19（水型撥水撥油剤の製造）

25 モノマー及び乳化剤の種類と量を表Bに従い、製造例15と同様に撥水撥油剤組成物を得た。

#### 実施例1

製造例1で得られた撥水撥油剤組成物を水で希釈し、固形分濃度0.5%の撥水撥油剤処理液を調製した。この処理液に綿布（ブロード）及びポリプロピレン

(PP)布(綾織)を浸漬し、ロールで絞った。ウェットピックアップは綿布では65%、PP布では75%であった。この処理布をピンテナーで120℃、3分の条件で乾燥し、撥水撥油試験を行なった。試験結果を表Aに示す。

実施例2～19及び比較例1～3

- 5 製造例2～19及び比較製造例1～3で得られた撥水撥油剤組成物を実施例1と同様に撥水撥油試験を行なった。試験結果を表Aに示す。

製造例20(水型撥水撥油剤の製造)

- 10 比較製造例2の組成物を水で固形分濃度0.5%に希釈し、ポリオキシエチレン(8)ジステアレート(ノニオン性界面活性剤A、HLB値8.5)を希釈液に対して0.1%添加し、撥水撥油剤組成物を得た。

製造例21～28および比較製造例5～6(水型撥水撥油剤の製造)

製造例20と同様に比較製造例2の組成物を水で固形分濃度0.5%に希釈し、表Cのノニオン性界面活性剤を希釈液に対して0.3%添加し、撥水撥油剤組成物を得た。

- 15 実施例20

製造例20で得られた撥水撥油剤組成物をそのまま撥水撥油剤処理液とした。この処理液に綿布(ブロード)及びポリプロピレン(PP)不織布を浸漬し、ロールで絞った。ウェットピックアップは綿布では65%、PP不織布では170%であった。この処理布をピンテナーで80℃、5分の条件で乾燥し、撥水撥油試験を行なった。試験結果を表Cに示す。

20

実施例21～28及び比較例5～6

製造例19～26及び比較製造例5～6で得られた撥水撥油剤組成物を実施例20と同様に撥水撥油試験を行なった。試験結果を表Cに示す。

比較例4

- 25 比較製造例2の組成物を水で固形分濃度0.5%に希釈し、そのまま撥水撥油剤処理液とした。実施例20と同様に撥水撥油試験を行なった。試験結果を表Cに示す。

実施例29

製造例1で得られた撥水撥油剤組成物を水で希釈し、固形分濃度0.5%の撥

水撥油剤処理液を調製した。この処理液に家具用のポリプロピレン（PP）布（生地単位面積重量 $197\text{ g/m}^2$ ）、家具用のPP／綿交織布（生地単位面積重量 $380\text{ g/m}^2$ ）及び家具用の綿布（生地単位面積重量 $235\text{ g/m}^2$ ）と医療用のポリプロピレン（PP）不織布（生地単位面積重量 $40\text{ g/m}^2$ ）を浸漬し、ロールで絞った。この処理布をピンテンターで乾燥し、撥水撥油試験を行なった。ウェットピックアップと乾燥条件は家具用PP布では64%；100℃、3分、家具用PP／綿交織布では67%；80℃、6分、家具用綿布では71%；80℃、3分、医療用PP不織布では130%；90℃、2分であった。試験結果を表Dに示す。

10 比較製造例 7

モノマー及び乳化剤の種類と量を表Dに従い、製造例1と同様に撥水撥油剤組成物を得た。

比較例 7

15 比較製造例7得られた撥水撥油剤組成物を実施例29と同様に試験した。試験結果を表Dに示す。

表 A

	HLB	実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
FA		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
LA		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
2EHA		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
N-HAM		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CHPMA		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-
GMS		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	2.5
ノニ性界面活性剤A		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ノニ性界面活性剤B		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ノニ性界面活性剤A	8.5	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
ノニ性界面活性剤B	9.5														
ノニ性界面活性剤C	8.0														
ノニ性界面活性剤D	10.5														
ノニ性界面活性剤E	8.0														
ノニ性界面活性剤F	7.5														
ノニ性界面活性剤G	8.6														
ノニ性界面活性剤H	4.0														
ノニ性界面活性剤I	6.5														
ノニ性界面活性剤J	8.5														
ノニ性界面活性剤K	11.0														
ノニ性界面活性剤L	12.3														
PP布(綾織)															
撥水 (IPA/水)		9	8	9	8	9	9	8	9	9	9	8	9	9	9
撥油		4	3	4	3	4	4	3	4	3	3	3	4	4	4
綿布(ゴード)															
撥水 (IPA/水)		7	6	6	6	6	6	5	5	5	6	6	6	7	7
撥油		4	4	4	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4

注)

	FA	パーフルオロアルキルエチルアクリレート
	LA	ラウリルアクリレート
	2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート
5	N-MAM	N-メチロールアクリルアミド
	CHPMA	2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート
	CMS	クロロメチルスチレン
	カチオン性界面活性剤A	システラ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド
	カチオン性界面活性剤B	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド
10	アニオン性界面活性剤A	POE(8)ジステアレート
	アニオン性界面活性剤B	POE(8)ジオステアレート
	アニオン性界面活性剤C	POE(3)2級アルキルエーテル
	アニオン性界面活性剤D	POE(5)2級アルキルエーテル
	アニオン性界面活性剤E	POE(2)セチルエーテル
15	アニオン性界面活性剤F	POE(2)オレイルエーテル
	アニオン性界面活性剤G	モノラウリン酸ソルビタン
	アニオン性界面活性剤H	POE(2)モノステアレート
	アニオン性界面活性剤I	POE(4)モノステアレート
	アニオン性界面活性剤J	POE(6)モノオレエート
20	アニオン性界面活性剤K	POE(10)モノステアレート
	アニオン性界面活性剤L	分岐1級ラウリルアルコールPOP(6)POE(20)付加物



注)

	StA	ステアリアルクリレート
	VC1	塩化ビニル
	VdCl	塩化ビニリデン
5	ノニオン性界面活性剤A	POE(8)ジステアレート
	ノニオン性界面活性剤L	分岐1級ラウリルアルコールPOP(6)POE(20)付加物
	ノニオン性界面活性剤M	POE(25)モノステアレート
	ノニオン性界面活性剤N	POE(20)オクチルフェニルエーテル
	カチオン性界面活性剤A	ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド
10	カチオン性界面活性剤B	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド
	カチオン性界面活性剤C	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド

表 C

	HLB	実施例										比較例		
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	4	5	6	
比較製造例2の組成物														
ノニカ性界面活性剤A	8.5	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3				
ノニカ性界面活性剤B	9.5													
ノニカ性界面活性剤J	8.5				0.3	0.3								
ノニカ性界面活性剤C	8.0													
ノニカ性界面活性剤D	10.5						0.3							
ノニカ性界面活性剤E	8.0							0.3		0.3				
ノニカ性界面活性剤F	7.5													
ノニカ性界面活性剤G	8.6													
ノニカ性界面活性剤I	16.5													
ノニカ性界面活性剤M	15.0													
PP不織布		6	9	8	9	10	7	9	9	9	3	3	3	3
撥水 (IPA/水)		2	4	3	3	5	2	3	3	2	0	0	0	0
撥油														
綿布(ゴード)		4	5	4	4	4	3	4	4	3	2	0	0	0
撥水 (IPA/水)		3	3	2	2	3	2	3	3	2	1	0	0	0
撥油														

注)

	ノニオン性界面活性剤A	POE (8) シ <sup>*</sup> ステアレート
	ノニオン性界面活性剤B	POE (8) シ <sup>*</sup> イソステアレート
	ノニオン性界面活性剤J	POE (6) モノオレエート
5	ノニオン性界面活性剤C	POE (3) 2級アルキルエーテル
	ノニオン性界面活性剤D	POE (5) 2級アルキルエーテル
	ノニオン性界面活性剤E	POE (2) セチルエーテル
	ノニオン性界面活性剤F	POE (2) オレイルエーテル
	ノニオン性界面活性剤G	モノラウリン酸ソルビ <sup>*</sup> タン
10	ノニオン性界面活性剤O	POE (150) シ <sup>*</sup> ステアレート
	ノニオン性界面活性剤M	POE (25) モノステアレート

表D

	HLB	実施例 29	比較例 7
FA		70	70
LA		25	—
StA		—	25
N-MAM		2.5	2.5
CHPMA		2.5	2.5
カチオン性界面活性剤A		2	—
カチオン性界面活性剤B		2	—
カチオン性界面活性剤C		—	3
ノニオン性界面活性剤A	8.5	7	—
ノニオン性界面活性剤N	16.2	—	7
家具用PP布			
撥水 (IPA/水)		7	2
撥油		4	1
家具用PP/綿交織布			
撥水 (IPA/水)		10	0
撥油		6	0
家具用綿布			
撥水 (IPA/水)		10	0
撥油		7	0
医療用PP不織布			
撥水 (IPA/水)		9	2
撥油		3	0

発明の効果

本発明の水分散型フッ素系撥水撥油剤は低温キュア時の撥水撥油性能が良好である。

## 請 求 の 範 囲

1. パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の重合体を水系媒体中に分散させた水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物であって、
  - 5 組成物が、HLB値が11以下のノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を含有し、重合体を構成する少なくとも1種のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が50℃以下である組成物。
  2. パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の重合を水系媒体中に分散させた水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物であって、
    - 10 組成物が、HLB値が11以下のノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を含有し、重合体を構成する少なくとも1種のモノマーが $C_2 \sim C_{14}$ のアルキル(メタ)アクリレート、塩化ビニル(VC1)、塩化ビニリデン(VdC1)、ブタジエン、クロロプレンから選ばれた1種または2種以上である組成物。
    3. ノニオン性界面活性剤のHLB値が9以下である請求項1または2に記載の組成物。
      - 15 4. 組成物が、HLB値9以下であるノニオン性界面活性剤に加えて、HLB値が9～13のノニオン性界面活性剤を含有する請求項3に記載の組成物。
      5. HLB値が9以下であるノニオン性界面活性剤の量が、ノニオン性界面活性剤全量に対して60重量%以上である請求項4に記載の組成物。
      - 20 6. カチオン性界面活性剤がモノアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩から選ばれた一種または二種以上である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
      7. ノニオン性界面活性剤がポリオキシアルキレンジアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタンアルキルエステルから選ばれた一種または二種以上である請求項1～6のいずれかに記載の組成物。
        - 25 8. ノニオン性界面活性剤の配合量がポリマー100重量部に対して0.1～100重量部である請求項1～7のいずれかに記載の組成物。
        9. 単量体をHLB値が11以下のノニオン性界面活性剤およびカチオン性

界面活性剤の存在下に乳化重合法により重合して、重合体を得ることからなる請求項 1～8 のいずれかに記載の水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物の製造方法。

- 5      10.    パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体を界面活性剤の存在下に乳化重合法により重合し、その後HLB値が11以下のノニオン性界面活性剤を添加する請求範囲 1～8 のいずれかに記載の組成物の製造方法。

11.    請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物を繊維に処理後、乾燥及び／または熱処理する加工方法。

12.    乾燥及び／または熱処理を140℃以下で行う請求項 11 記載の加工方法。

- 10      13.    請求項 11 に記載の方法で加工された物品。

14.    物品がポリオレフィン系繊維である請求項 12 に記載の物品。

15.    物品が家具用途、医療・衛生用品用途である請求項 13 に記載の物品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00624

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K3/18, C08F2/24, D06M15/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K3/18, C08F2/24, D06M15/277

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 818506 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED), 14 January, 1998 (14.01.1998), Example 1-4 & JP 8-269285 A examples 1 to 4	1-15
A	EP 902073 A2 (Nippon Mektron, Limited), 17 March, 1999 (17.03.1999), Claim 1, Par. No. [0030] & JP 11-80710 A Par. No. [0030]	1-15
A	JP 6-33043 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.1994), Par. No. [0040] (Family: none)	1-15
A	WO 00/43462 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED), 27 July, 2000 (27.07.2000), Claim 1 & JP 2000-212549 A Claim 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 February, 2002 (19.02.02)

Date of mailing of the international search report  
05 March, 2002 (05.03.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00624

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup>. C09K3/18, C08F2/24, D06M15/277

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup>. C09K3/18, C08F2/24, D06M15/277

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 818506 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED) 1998. 01. 14 Example1-4 &JP 8-269285 A, 実施例1-4	1-15
A	EP 902073 A2 (Nippon Mektron, Limited) 1999. 03. 17 Claim1, 【0030】 &JP 11-80710 A, 【0030】	1-15
A	JP 6-33043 A (旭硝子株式会社) 1994. 02. 08 【0040】 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 02. 02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康

4V 2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00624

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/43462 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 2000. 07. 27 請求項1 &JP 2000-212549 A, 請求項1	1-15